

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
6. Juni 2002 (06.06.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/44230 A2

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08F 291/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/13859

(22) Internationales Anmeldedatum:  
28. November 2001 (28.11.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

100 59 818.8	1. Dezember 2000 (01.12.2000)	DE
100 59 819.6	1. Dezember 2000 (01.12.2000)	DE
100 59 822.6	1. Dezember 2000 (01.12.2000)	DE
100 59 821.8	1. Dezember 2000 (01.12.2000)	DE
100 59 824.2	1. Dezember 2000 (01.12.2000)	DE
100 59 823.4	1. Dezember 2000 (01.12.2000)	DE
100 59 827.7	1. Dezember 2000 (01.12.2000)	DE
100 59 826.9	1. Dezember 2000 (01.12.2000)	DE
100 59 825.0	1. Dezember 2000 (01.12.2000)	DE
100 59 833.1	1. Dezember 2000 (01.12.2000)	DE
100 59 831.5	1. Dezember 2000 (01.12.2000)	DE
100 59 832.3	1. Dezember 2000 (01.12.2000)	DE
100 59 830.7	1. Dezember 2000 (01.12.2000)	DE
100 59 829.3	1. Dezember 2000 (01.12.2000)	DE
100 59 828.5	1. Dezember 2000 (01.12.2000)	DE
101 27 876.4	11. Juni 2001 (11.06.2001)	DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50,  
65929 Frankfurt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MORSCHHÄUSER,  
Roman [DE/DE]; Jakob-Nickolaus-Weg 4, 55122  
Mainz (DE). KAYSER, Christoph [DE/DE]; Am  
Bangert 16b, 55127 Mainz (DE). LÖFFLER, Matthias  
[DE/DE]; Karl-Doenges-Strasse 13, 65527 Niederm-  
hausen (DE). HEIER, Karl, Heinz [DE/DE]; Mailänder  
Strasse 19, 60598 Frankfurt and Main (DE). TARDI,  
Aranka [DE/DE]; Montastraße 6, 63543 Neuberg (DE).  
SCHADE, Manfred [DE/DE]; An der Landwehr 23a,  
65830 Kriftel (DE). BOTTHOF, Gernold [DE/DE];  
Fischbacher Strasse 30, 36326 Antriftal (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: CLARIANT GMBH; Brün-  
ingstrasse 50, 65929 Frankfurt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COMPOSITIONS CONTAINING COPOLYMERS BASED ON ACRYLOYLDIMETHYL AMINOETHYLSUL-  
FONIC ACID AND SYNERGISTIC ADDITIVES

(54) Bezeichnung: ZUSAMMENSETZUNGEN, ENTHALTEND COPOLYMERE AUF BASIS VON ACRYLOYL.DIMETHYL-  
TAURINSÄURE UND SYNERGISTISCHE ADDITIVE

(57) Abstract: The invention relates to compositions containing copolymers based on acryloyldimethyl aminoethylsulfonic acid,  
in addition to synergistic additives, selected from anionic, cationic, non-ionic and/or betaine surfactants. Said compositions are  
characterised by a distinctive thermoassociative behaviour and are particularly suitable as thickeners.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Zusammensetzung, enthaltend Copolymere auf Basis von Acryloyldimethyltaurin-  
säure sowie synergistische Additive, ausgewählt aus anionischen, kationischen, nichtionischen und/oder betainischen Tensiden. Die  
Zusammensetzungen zeigen ein ausgeprägtes thermoassoziierendes Verhalten und sind hervorragend als Verdicker geeignet.

WO 02/44230 A2

## Beschreibung

Zusammensetzungen, enthaltend Copolymere auf Basis von

- 5 Acryloyldimethyltaurinsäure und synergistische Additive.

Die Erfindung betrifft Zusammensetzung, enthaltend Copolymere auf Basis von Acryloyldimethyltaurinsäure sowie synergistische Additive, ausgewählt aus anionischen, kationischen, nichtionischen und betainischen Tensiden. Die  
10 Zusammensetzungen zeigen ein ausgeprägtes thermoassoziierendes Verhalten und sind hervorragend als Verdicker geeignet.

- In den letzten Jahren erlangten wasserlösliche Polymere eine immer größer werdende Bedeutung in Industrie und Wissenschaft. Polyelektrolyte nehmen dabei mengenmäßig einen sehr großen Teil der jährlichen Gesamtproduktion ein. Sie  
15 finden z.B. Anwendung in der Papierverarbeitung, der Waschmittelindustrie, der Textilverarbeitung, dem Pflanzenschutz, der Erdölgewinnung oder als wichtige Kosmetikrohstoffe.

- Im kosmetischen Bereich kommen Polyelektrolyten seit fünfzehn Jahren eine stetig wachsende Bedeutung zu. Neben wasserlöslichen, oberflächenaktiven Stoffen gibt  
20 es in diesem Bereich einen hohen Bedarf an wasser- und ölverdickenden Systemen. Derartige Verdicker, insbesondere die auf Basis der Polyacrylsäure hergestellten "Superabsorber", sind seit ihrer Entwicklung in den 70iger Jahren aus dem Hygienebereich nicht mehr wegzudenken. In ihren vernetzten Varianten werden teil- oder vollneutralisierte Polyacrylsäuren und deren wasserlösliche  
25 Copolymere in vielen Kosmetikformulierungen als Konsistenzgeber eingesetzt. Die Vielfalt der möglichen Strukturen und die damit verbundenen vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten drücken sich nicht zuletzt in einer Vielzahl von Patenten aus, die seit Mitte der 70iger Jahre weltweit angemeldet wurden.
- In den 90iger Jahren wurden neuartige Verdicker auf Basis von 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure (AMPS) bzw. deren Salzen in den Markt eingeführt  
30 (EP 816 403 und WO 98/ 00094). Sowohl als Homo- als auch in Form der Copolymere (<sup>®</sup>Aristoflex AVC, Clariant GmbH) sind derartige Verdicker den entsprechenden Polycarboxylaten (Carbopole) in vieler Hinsicht überlegen.

Beispielsweise zeigen Verdickersysteme auf Basis von AMPS hervorragende Eigenschaften in pH-Bereichen unterhalb von pH 6, also in einem pH-Bereich, in dem mit herkömmlichen Polycarboxylat-Verdickern nicht mehr gearbeitet werden kann. Zudem führt die den Acryloyldimethyltaurinsäure-Verdickern eigene

5 Mikrogelstruktur zu einem besonders angenehmen Hautgefühl. Die leichte Verarbeitbarkeit und das günstige toxikologische Profil des Hauptmonomeren verleihen diesen Verdickern ein hohes Anwendungspotential.

Im Laufe der letzten Jahre drängten Vertreter eines neuen Verdickerkonzeptes auf

10 den Markt. Hierbei wurden in einem Polymer zwei unterschiedliche Eigenschaften kombiniert und damit neue Anwendungsfelder erschlossen. Verdickende Emulgatoren oder Dispergatoren sind nur zwei Beispiele dieser neuen Substanzklasse. Als Markennamen können die Permuline<sup>®</sup> TR-1 und TR-2 von BF-Goodrich oder die Aculyn<sup>®</sup>-Typen von Rohm und Haas genannt werden. Alle

15 bisherigen Varianten basieren auf hydrophob modifizierten Varianten der herkömmlichen Polyacrylate.

Überraschender Weise wurde gefunden, dass Copolymere auf Basis von Acryloyldimethyltaurinsäure (AMPS) und/oder Acryloyldimethyltauraten in Kombination mit

20 sogenannten synergistischen Additiven, ausgewählt aus anionischen, kationischen, betainischen und nichtionischen Tensiden, in wässrigen und organisch-wässrigen Medien einen reversiblen thermoassoziativen Effekt zeigen, was oberhalb bestimmter Schwellentemperaturen zu einer starken Erhöhung der Viskosität führt.

25 Zusammensetzungen, enthaltend die Copolymere und die synergistischen Additive, sind hervorragend als Verdicker geeignet. Vorteilhafterweise ist diese Thermoviskosifizierung auch in stark elektrolythaltigen Formulierungen realisierbar.

Gegenstand der Erfindung sind Zusammensetzungen, enthaltend

30

- I) mindestens ein wasserlösliches oder wasserquellbares Copolymer, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von
  - A) Acryloyldimethyltaurinsäure und/oder Acryloyldimethyltauraten,

- 5 B) gegebenenfalls einem oder mehreren, olefinisch ungesättigten, nicht kationischen, gegebenenfalls vernetzenden, gegebenenfalls thermosensitiven, Comonomeren, die wenigstens ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom aufweisen und ein Molekulargewicht kleiner 500 g/mol besitzen,
- C) gegebenenfalls einem oder mehreren olefinisch ungesättigten, kationischen Comonomeren, die wenigstens ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom aufweisen und ein Molekulargewicht kleiner 500 g/mol besitzen,
- 10 D) gegebenenfalls einer oder mehreren mindestens monofunktionellen, zur radikalischen Polymerisation befähigten, siliziumhaltigen Komponente(n),
- E) gegebenenfalls einer oder mehreren mindestens monofunktionellen, zur radikalischen Polymerisation befähigten, fluorhaltigen Komponente(n),
- 15 F) gegebenenfalls einem oder mehreren, gegebenenfalls thermosensitiven, Makromonomeren mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht größer oder gleich 200 g/mol,
- G) wobei die Copolymerisation gegebenenfalls in Gegenwart mindestens eines polymeren Additivs mit zahlenmittleren Molekulargewichten von 200 g/mol bis  $10^9$  g/mol erfolgt,
- 20 H) mit der Maßgabe, dass die Komponente A) mit mindestens einer Komponente ausgewählt aus den Gruppen B) bis G), copolymerisiert wird, wobei mindestens eine der aus den Gruppen B) bis G) ausgewählten Strukturelemente thermosensitive Eigenschaften besitzt;
- 25

und

- II) mindestens ein synergistisches Additiv, ausgewählt aus anionischen, kationischen, nichtionischen und betainischen Tensiden.
- 30

Die Copolymere besitzen bevorzugt ein Molekulargewicht von  $10^3$  g/mol bis  $10^9$  g/mol, besonders bevorzugt von  $10^4$  bis  $10^7$  g/mol, insbesondere bevorzugt  $5 \cdot 10^4$  bis  $5 \cdot 10^6$  g/mol.

- Bei den Acryloyldimethyltauraten kann es sich um die anorganischen oder organischen Salze der Acryloyldimethyltaurinsäure handeln. Bevorzugt werden die  $\text{Li}^+$ -,  $\text{Na}^+$ -,  $\text{K}^+$ -,  $\text{Mg}^{++}$ -,  $\text{Ca}^{++}$ -,  $\text{Al}^{+++}$ - und/oder  $\text{NH}_4^+$ -Salze. Ebenfalls bevorzugt sind die Monoalkylammonium-, Dialkylammonium-, Trialkylammonium- und/oder
- 5 Tetraalkylammoniumsalze, wobei es sich bei den Alkylsubstituenten der Amine unabhängig voneinander um  $(\text{C}_1\text{-C}_{22})$ -Alkylreste handeln kann, die gegebenenfalls mit bis zu 3  $(\text{C}_2\text{-C}_{10})$ -Hydroxyalkylgruppen besetzt sein können. Weiterhin sind auch ein bis dreifach ethoxylierte Ammoniumverbindungen mit unterschiedlichem Ethoxylierungsgrad bevorzugt. Es sollte angemerkt werden, dass auch
- 10 Mischungen von zwei- oder mehreren der oben genannten Vertreter oder die freie Acryloyldimethyltaurinsäure im Sinne der Erfindung sind.

- Der Neutralisationsgrad der Acryloyldimethyltaurinsäure in den Copolymeren kann zwischen 0 und 100 % betragen, besonders bevorzugt ist ein Neutralisationsgrad
- 15 von oberhalb 80 %.

- Bezogen auf die Gesamtmasse der Copolymere kann der Gehalt an Acryloyldimethyltaurinsäure bzw. Acryloyldimethyltauraten 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 99,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 98 Gew.-% betragen.

- 20 Als Comonomere B) können alle olefinisch ungesättigten, nicht kationischen Monomere eingesetzt werden, deren Reaktionsparameter eine Copolymerisation mit Acryloyldimethyltaurinsäure und/oder Acryloyldimethyltauraten in den jeweiligen Reaktionsmedien erlauben.

- 25 Als Comonomere B) bevorzugt sind ungesättigte Carbonsäuren und deren Anhydride und Salze, sowie deren Ester mit aliphatischen, olefinischen, cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen Alkoholen mit einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 22.

- Als ungesättigte Carbonsäuren besonders bevorzugt sind Acrylsäure,
- 30 Methacrylsäure, Styrolsulfonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure und Seneciosäure.

Als Gegenionen bevorzugt sind  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , Monoalkylammonium-, Dialkylammonium-, Trialkylammonium- und/oder Tetraalkyl-

ammoniumreste, wobei es sich bei den Alkylsubstituenten der Amine unabhängig voneinander um (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkylreste handeln kann, die gegebenenfalls mit bis zu 3 (C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>)-Hydroxyalkylgruppen besetzt sein können. Zusätzlich können auch ein bis dreifach ethoxylierte Ammoniumverbindungen mit unterschiedlichem

5 Ethoxyierungsgrad Anwendung finden. Der Neutralisationsgrad der Carbonsäuren kann zwischen 0 und 100 % betragen.

Als Comonomere B) weiterhin bevorzugt sind offenkettige N-Vinylamide, bevorzugt N-Vinylformamid (VIFA), N-Vinylmethylformamid, N-Vinylmethylacetamid (VIMA) und N-Vinylacetamid; cyclischen N-Vinylamide (N-Vinyllactame) mit einer

10 Ringgröße von 3 bis 9, bevorzugt N-Vinylpyrrolidon (NVP) und N-Vinylcaprolactam; Amide der Acryl- und Methacrylsäure, bevorzugt Acrylamid, Methacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Diethylacrylamid und N,N-Diisopropylacrylamid; alkoxylierte Acryl- und Methacrylamide, bevorzugt Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxymethylmethacrylamid, Hydroxyethylmethacrylamid,

15 Hydroxypropylmethacrylamid und Bernsteinsäuremono-[2-(methacryloyloxy)-ethylester]; N,N-Dimethylaminomethacrylat; Diethylamino-methylmethacrylat; Acryl- und Methacrylamidoglykolsäure; 2- und 4-Vinylpyridin; Vinylacetat; Methacrylsäureglycidylester; Styrol; Acrylnitril; Vinylchlorid; Stearylacrylat; Laurylmethacrylat; Vinylidenchlorid; und/oder Tetrafluorethylen.

20 Als Comonomere B) ebenfalls geeignet sind anorganische Säuren und deren Salze und Ester. Bevorzugte Säuren sind Vinylphosphonsäure, Vinylsulfonsäure, Allylphosphonsäure und Methallylsulfonsäure.

Dem Fachmann ist verständlich, dass einige, der hier aufgelisteten Monomere im Polymer zu thermosensitiven Eigenschaften führen, so dass die

25 korrespondierenden Polymere LCST und/oder UCST-Eigenschaften besitzen. Folgende nicht limitierende Liste stellt die bekanntesten Monomere dar, die Copolymere mit thermosensitiven Eigenschaften hervorbringen können: N,N-Diisopropylacrylamid, N-Vinylpyrrolidon (NVP), Methacrylsäure und Vinylacetat bzw. Vinylalkohol-Einheiten im Polymer.

30

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die Copolymere vernetzt, d.h. sie enthalten Comonomere B) mit mindestens zwei polymerisationsfähigen Vinylgruppen.

Bevorzugte Vernetzer sind Methylenbisacrylamid; Methylenbismethacrylamid; Ester ungesättigter Mono- und Polycarbonsäuren mit Polyolen, bevorzugt Diacrylate und Triacrylate bzw. -methacrylate, besonders bevorzugt Butandiol- und Ethylenglykoldiacrylat bzw. -methacrylat, Trimethylolpropantriacyrat (TMPTA) und

5 Trimethylolpropantrimethacrylat (TMPTMA); Allylverbindungen, bevorzugt Allyl(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin; Allylester der Phosphorsäure; und/oder Vinylphosphonsäurederivate.

10 Insbesondere bevorzugt als Vernetzer ist Trimethylolpropantriacyrat (TMPTA).

Der Gewichtsanteil der Comonomere B), bezogen auf die Gesamtmasse der Copolymere, kann 0 bis 99,9 Gew.-% betragen und beträgt bevorzugt 0,05 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 70 Gew.-%.

15

Als Comonomere C) kommen alle olefinisch ungesättigten Monomere mit kationischer Ladung in Frage, die in der Lage sind, in den gewählten Reaktionsmedien mit Acryloyldimethyltaurinsäure oder deren Salze Copolymere zu bilden. Die dabei resultierende Verteilung der kationischen Ladungen über die Ketten

20 hinweg kann statistisch, alternierend, block- oder gradientenartig sein. Es sei darauf hingewiesen werden, dass unter den kationischen Comonomeren C) auch solche zu verstehen sind, die die kationische Ladung in Form einer betainischen Struktur tragen. Comonomere C) im Sinne der Erfindung sind auch aminofunktionalisierte Precursor, die durch polymeranaloge Reaktionen (z.B.

25 Reaktion mit DMS) in ihre entsprechenden quaternären Derivate überführt werden können.

Besonders bevorzugt als Comonomere C) sind

Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC),

[2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (MAPTAC),

30 [2-(Acryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid,

[2-Methacrylamidoethyl]trimethylammoniumchlorid,

[2-(Acrylamido)ethyl]trimethylammoniumchlorid,

N-Methyl-2-vinylpyridiniumchlorid und/oder

N-Methyl-4-vinylpyridiniumchlorid.

Der Gewichtsanteil der Comonomeren C) beträgt, bezogen auf die Gesamtmasse der Copolymere, bevorzugt 0,1 bis 99,8 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 30 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%.

5

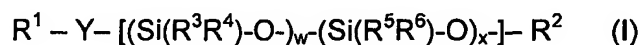
Als polymerisationsfähige, siliziumhaltige Komponenten D) sind alle mindestens einfach olefinisch ungesättigten Verbindungen geeignet, die unter den jeweils gewählten Reaktionsbedingungen zur radikalischen Copolymerisation befähigt sind. Dabei muss die Verteilung der einzelnen silikonhaltigen Monomere über die

10

entstehenden Polymerketten hinweg nicht notwendigerweise statistisch erfolgen. Auch die Ausbildung von beispielsweise block- (auch multiblock-) oder gradientenartigen Strukturen ist im Sinne der Erfindung. Kombinationen von zwei oder mehreren unterschiedlichen silikonhaltigen Vertretern sind auch möglich. Die Verwendung von silikonhaltigen Komponenten mit zwei oder mehr polymerisations-

15

Bevorzugte siliziumhaltige Komponenten D) sind solche gemäß Formel (I).



20

Dabei stellt  $R^1$  eine polymerisationsfähige Funktion aus der Gruppe der vinyllisch ungesättigten Verbindungen dar, die zum Aufbau polymerer Strukturen auf radikalischem Wege geeignet ist. Bevorzugt stellt  $R^1$  einen Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, Methylvinyl-, Acryl-, Methacryl-, Crotonyl-, Senecionyl-, Itaconyl-, Maleinyl-, Fumaryl- oder Styrylrest, besonders bevorzugt einen Acryl- oder Methacrylrest, dar.

25

Zur Anbindung der silikonhaltigen Polymerkette an die reaktive Endgruppe  $R^1$  ist eine geeignete chemische Brücke Y erforderlich. Bevorzugte Brücken Y sind

-O-, -C(O)-, -C(O)-O-, -S-, -O-CH<sub>2</sub>-CH(O-)-CH<sub>2</sub>OH, -O-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-O-,

30

-O-SO<sub>2</sub>-O-, -O-S(O)-O-, -PH-, -P(CH<sub>3</sub>)-, -PO<sub>3</sub>-, -NH-, -N(CH<sub>3</sub>)-, -O-(C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>)Alkyl-O-, -O-Phenyl-O-, -O-Benzyl-O-, -O-(C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>)Cycloalkyl-O-, -O-(C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>)Alkenyl-O-,



$-O-(CH(CH_3)-CH_2-O)_n-$ ,  $-O-(CH_2-CH_2-O)_n-$ ,  $-O-([CH-CH_2-O]_n-[CH_2-CH_2-O]_m)_o-$ ,

wobei n, m und o unabhängig voneinander Zahlen von 0 bis 200 bedeuten und die Verteilung der EO- und PO-Einheiten statistisch oder blockförmig sein kann.

Der polymere Mittelteil wird durch silikonhaltige Wiederholungseinheiten

- 5 repräsentiert.  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  bedeuten unabhängig voneinander  $-CH_3$ ,  $-O-CH_3$ ,  $-C_6H_5$  oder  $-O-C_6H_5$ .

Die Indizes w und x in der obigen Formel repräsentieren stöchiometrische

Koeffizienten, die unabhängig voneinander 0 bis 500, bevorzugt 10 bis 250,

betragen. Die Verteilung der Wiederholungseinheiten über die Kette hinweg kann

- 10 nicht nur rein statistisch, sondern auch blockartig, alternierend oder gradientenartig sein kann.

$R^2$  steht für einen aliphatischen, olefinischen, cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen ( $C_1 - C_{50}$ )-Kohlenwasserstoffrest (linear oder verzweigt) oder  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-N(CH_3)_2$ ,  $-R^7$  oder für die Struktureinheit  $[-Y-R^1]$ . Die Bedeutung der

- 15 beiden Variablen Y und  $R^1$  wurde bereits erklärt.  $R^7$  steht für eine Si-haltige Gruppe, bevorzugt für  $-O-Si(CH_3)_3$ ,  $-O-Si(Ph)_3$ ,  $-O-Si(O-Si(CH_3)_3)_2CH_3$  oder  $-O-Si(O-Si(Ph)_3)_2Ph$ .

Wenn  $R^2$  ein Element der Gruppe  $[-Y-R^1]$  darstellt, handelt es sich um

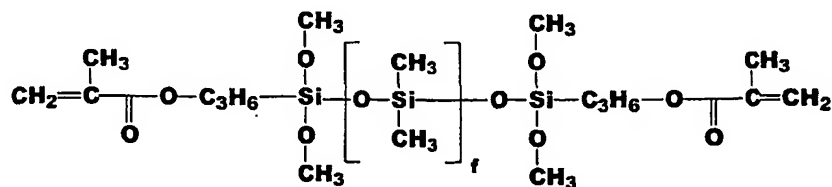
difunktionelle, Monomere, die zur Vernetzung der entstehenden Polymerstrukturen

- 20 herangezogen werden können.

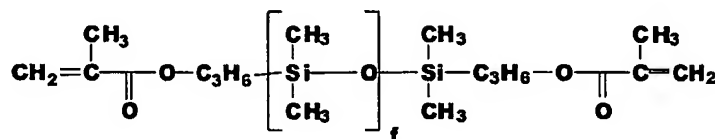
Formel (I) beschreibt nicht nur vinylisch funktionalisierte, silikonhaltige

Polymerspezies mit einer polymertypischen Verteilung, sondern auch definierte Verbindungen mit diskreten Molekulargewichten.

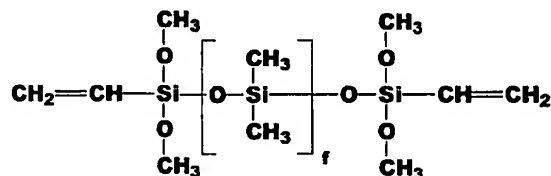
- 25 Besonders bevorzugt als siliziumhaltige Komponenten D) sind die folgenden acrylisch- oder methacrylisch modifizierten Verbindungen:



Methacryloxypropyldimethylsilyl endgeblockte Polydimethylsiloxane mit  $f = 10$  bis 500, bevorzugt 10 bis 250;



- 5 Methacryloxypropyl endgeblockte Polydimethylsiloxane mit  $f = 10$  bis 500, bevorzugt 10 bis 250; und



- 10 Vinyltrimethoxysilyl endgeblockte Polydimethylsiloxane mit  $f = 10$ -500, bevorzugt 10 bis 250.

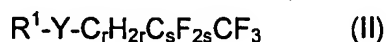
Bezogen auf die Gesamtmasse der Copolymere können geeignete siliziumhaltige Komponenten bis 99.8 Gew.-%, bevorzugt 0.5 bis 30 Gew.-%, insbesondere bevorzugt, 1 bis 20 Gew.-%.

15

Als polymerisationsfähige, fluorhaltige Komponenten E) sind alle mindestens einfach olefinisch ungesättigten Verbindungen geeignet, die unter den jeweils gewählten Reaktionsbedingungen zur radikalischen Copolymerisation befähigt sind. Dabei muss die Verteilung der einzelnen fluorhaltigen Monomere über die entstehenden Polymerketten hinweg nicht notwendigerweise statistisch erfolgen. Auch die Ausbildung von beispielsweise block- (auch multiblock-) oder gradientenartigen Strukturen ist im Sinne der Erfindung. Kombinationen von zwei oder mehreren unterschiedlichen, fluorhaltigen Komponenten E) ist auch möglich, wobei dem Experten klar ist, dass monofunktionelle Vertreter zur Bildung

20 kammförmiger Strukturen führen, wohingegen di-, tri-, oder polyfunktionelle Komponenten E) zu zumindest teilvernetzten Strukturen führen.

Bevorzugte fluorhaltige Komponenten E) sind solche gemäß Formel (II).



- 5 Dabei stellt  $R^1$  eine polymerisationsfähige Funktion aus der Gruppe der vinyllisch ungesättigten Verbindungen dar, die zum Aufbau polymerer Strukturen auf radikalischem Wege geeignet ist. Bevorzugt stellt  $R^1$  ein Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, Methylvinyl-, Acryl- ( $CH_2=CH-CO-$ ), Methacryl- ( $CH_2=C[CH_3]-CO-$ ), Crotonyl-, Senecionyl-, Itaconyl-, Maleinyl-, Fumaryl- oder Styrylrest, besonders bevorzugt
- 10 einen Acryl- und Methacrylrest, dar.
- Zur Anbindung der fluorhaltigen Gruppierung an die reaktive Endgruppe  $R^1$  ist eine geeignete chemische Brücke Y erforderlich. Bevorzugte Brücken Y sind  $-O-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-C(O)-O-$ ,  $-S-$ ,  $-O-CH_2-CH(O)-CH_2OH$ ,  $-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$ ,  $-O-SO_2-O-$ ,  $-O-S(O)-O-$ ,  $-PH-$ ,  $-P(CH_3)-$ ,  $-PO_3-$ ,  $-NH-$ ,  $-N(CH_3)-$ ,  $-O-(C_1-C_{50})Alkyl-O-$ ,
- 15  $-O-Phenyl-O-$ ,  $-O-Benzyl-O-$ ,  $-O-(C_5-C_8)Cycloalkyl-O-$ ,  $-O-(C_1-C_{50})Alkenyl-O-$ ,  $-O-(CH(CH_3)-CH_2-O)_n-$ ,  $-O-(CH_2-CH_2-O)_n-$  und  $-O-([CH-CH_2-O]_n-[CH_2-CH_2-O]_m)_o-$ , wobei n, m und o unabhängig voneinander Zahlen von 0 bis 200 bedeuten und die Verteilung der EO- und PO-Einheiten statistisch oder blockförmig sein kann.
- Bei r und s handelt es sich um stöchiometrische Koeffizienten, die unabhängig
- 20 voneinander Zahlen von 0 bis 200 bedeuten.

Bevorzugte fluorhaltige Komponenten E) gemäß Formel (II) sind

Perfluorhexylethanol-methacrylat,

Perfluorhexoylpropanol-methacrylat,

- 25 Perfluorooctylethanol-methacrylat,

Perfluorooctylpropanol-methacrylat,

Perfluorhexylethanolpolyglycolether-methacrylat,

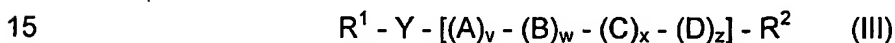
Perfluorhexoyl-propanolyl-poly-[ethylglykol-co-propylenglycolether]-acrylat,

Perfluorooctylethanolyl-poly-[ethylglykol-block-co-propylenglycolether]-methacrylat,

- 30 Perfluorooctylpropanolyl-polypropylen-glycolether-methacrylat.

Bezogen auf die Gesamtmasse der Copolymere kann der Anteil an fluorhaltigen Komponenten bis 99.8 Gew.-%, bevorzugt 0.5 bis 30 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, betragen.

- 5 Bei den Makromonomeren F) handelt sich um mindestens einfach olefinisch funktionalisierte Polymere mit einer oder mehreren diskreten Wiederholungseinheiten und einem zahlenmittleren Molekulargewicht größer oder gleich 200 g/mol. Bei der Copolymerisation können auch Mischungen chemisch unterschiedlicher Makromonomere F) eingesetzt werden. Bei den
- 10 Makromonomeren handelt es sich um polymere Strukturen, die aus einer oder mehreren Wiederholungseinheit(en) aufgebaut sind und eine für Polymere charakteristische Molekulargewichtsverteilung aufweisen. Bevorzugt als Makromonomere F) sind Verbindungen gemäß Formel (III).



$R^1$  stellt eine polymerisationsfähige Funktion aus der Gruppe der vinyllisch ungesättigten Verbindungen darstellt, die zum Aufbau polymerer Strukturen auf radikalischem Wege geeignet sind. Bevorzugt stellt  $R^1$  einen Vinyl-, Allyl-,

- 20 Methallyl-, Methylvinyl-, Acryl-, Methacryl-, Crotonyl-, Senecionyl-, Itaconyl-, Maleinyl-, Fumaryl- oder Styrylrest dar.

Zur Anbindung der Polymerkette an die reaktive Endgruppe ist eine geeignete verbrückende Gruppe Y erforderlich. Bevorzugte Brücken Y sind -O-, -C(O)-, -C(O)-O-, -S-, -O-CH<sub>2</sub>-CH(O-)-CH<sub>2</sub>OH, -O-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>O-, -O-SO<sub>2</sub>-O-,

25 -O-SO<sub>2</sub>-O-, -O-SO-O-, -PH-, -P(CH<sub>3</sub>)-, -PO<sub>3</sub>-, -NH- und -N(CH<sub>3</sub>)-, besonders bevorzugt -O-.

Der polymere Mittelteil des Makromonomeren wird durch die diskreten Wiederholungseinheiten A, B, C und D repräsentiert. Bevorzugt aber nicht limitierend leiten sich die Wiederholungseinheiten A,B,C und D ab von: Acrylamid,

- 30 Methacrylamid, Ethylenoxid, Propylenoxid, AMPS, Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Acrylnitril, Maleinsäure, Vinylacetat (Vinylalkohol), N-Vinylpyrrolidinon, N-Vinylcaprolactam, Styrol, 1,3-Butadien, Isopren, Isobuten, Diethylacrylamid und Diisopropylacrylamid.

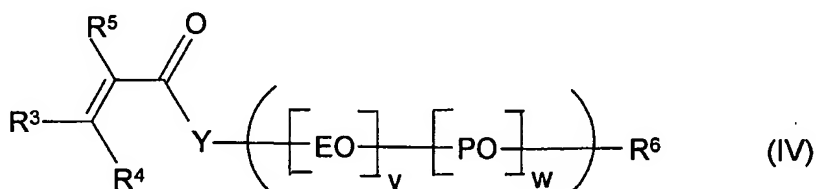
Die Indizes v, w, x und z in Formel (III) repräsentieren die stöchiometrische Koeffizienten betreffend die Wiederholungseinheiten A, B, C und D. v, w, x und z betragen unabhängig voneinander 0 bis 500, bevorzugt 1 bis 30, wobei die Summe der vier Koeffizienten im Mittel  $\geq 1$  sein muss.

- 5 Die Verteilung der Wiederholungseinheiten über die Makromonomerkette kann statistisch, blockartig, alternierend oder gradientenartig sein.

$R^2$  bedeutet einen linearen oder verzweigten aliphatischen, olefinischen, cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen ( $C_1$ - $C_{50}$ )-Kohlenwasserstoffrest, OH,  $-NH_2$ ,  $-N(CH_3)_2$  oder ist gleich der Struktureinheit  $[-Y-R^1]$ .

- 10 Im Falle von  $R^2$  gleich  $[-Y-R^1]$  handelt es sich um difunktionelle Makromonomere, die zur Vernetzung der Copolymere geeignet sind.

Besonders bevorzugt als Makromonomere F) sind acrylisch- oder methacrylisch monofunktionalisierte Alkylethoxylate gemäß Formel (IV).



15

$R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6$  bedeuten unabhängig voneinander Wasserstoff oder n-aliphatische, iso-aliphatische, olefinische, cycloaliphatische, arylaliphatische oder aromatische ( $C_1$ - $C_{30}$ )-Kohlenwasserstoffreste.

- 20 Bevorzugt sind  $R_3$  und  $R_4$  gleich H oder  $-CH_3$ , besonders bevorzugt H;  $R_5$  ist gleich H oder  $-CH_3$ ; und  $R_6$  ist gleich einem n-aliphatischen, iso-aliphatischen, olefinischen, cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen ( $C_1$ - $C_{30}$ )-Kohlenwasserstoffrest.

v und w sind wiederum die stöchiometrischen Koeffizienten betreffend die

- 25 Ethylenoxideinheiten (EO) und Propylenoxideinheiten (PO). v und w betragen unabhängig voneinander 0 bis 500, bevorzugt 1 bis 30, wobei die Summe aus v und w im Mittel  $\geq 1$  sein muss. Die Verteilung der EO- und PO-Einheiten über die Makromonomerkette kann statistisch, blockartig, alternierend oder gradientenartig sein. Y steht für die obengenannten Brücken.

30

Insbesondere bevorzugte Makromonomeren F) haben die folgende Struktur gemäß Formel (IV):

Bezeichnung	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	v	w
®LA-030-methacrylat	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Lauryl	3	0
®LA-070-methacrylat	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Lauryl	7	0
®LA-200-methacrylat	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Lauryl	20	0
®LA-250-methacrylat	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Lauryl	25	0
®T-080-methacrylat	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Talk	8	0
®T-080-acrylat	H	H	H	-Talk	8	0
®T-250-methacrylat	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Talk	25	0
®T-250-crotonat	-CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	-Talk	25	0
®OC-030-methacrylat	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Octyl	3	0
®OC-105-methacrylat	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Octyl	10	5
®Behenyl-010-metharyl	H	H	H	-Behenyl	10	0
®Behenyl-020-metharyl	H	H	H	-Behenyl	20	0
®Behenyl-010-senecionyl	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	H	-Behenyl	10	0
®PEG-440-diacrylat	H	H	H	-Acryl	10	0
®B-11-50-methacrylat	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Butyl	17	13
®MPEG-750-methacrylat	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Methyl	18	0
®P-010-acrylat	H	H	H	-Phenyl	10	0
Polyglycol-B-1100-methacrylat	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Butyl	25	0
Polyglycol-OC-1100-methacrylat	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Octyl	25	0
®MPEG-1000-methacrylat	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Methyl	25	0
®MPEG-2000-methacrylat	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Methyl	45	0
®O-050-acrylat	H	H	H	-Oleyl	5	0

- 5 Weiterhin als Makromonomere F) insbesondere geeignet sind Ester der (Meth)acrylsäure mit  
 (C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 8 EO-Einheiten (Genapol® C-080)  
 C<sub>11</sub>-Oxoalkoholpolyglykolethern mit 8 EO-Einheiten (Genapol® UD-080)

- (C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 7 EO-Einheiten (Genapol® LA-070)  
 (C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 11 EO-Einheiten (Genapol® LA-110)  
 (C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 8 EO-Einheiten (Genapol® T-080)  
 (C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 15 EO-Einheiten (Genapol® T-150)  
 5 (C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 11 EO-Einheiten (Genapol® T-110)  
 (C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 20 EO-Einheiten (Genapol® T-200)  
 (C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 25 EO-Einheiten (Genapol® T-250)  
 (C<sub>18</sub>-C<sub>22</sub>)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 25 EO-Einheiten und/oder  
 iso-(C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 25 EO-Einheiten.

10

Bei den Genapol®-Typen handelt es sich um Produkte der Firma Clariant, GmbH.

- Dem Fachmann ist verständlich, dass einige, der hier aufgelisteten Monomere in  
 den Copolymeren zu thermosensitiven Eigenschaften führen, so dass die  
 15 korrespondierenden Polymere LCST und/oder UCST-Eigenschaften besitzen.  
 Folgende nicht limitierende Liste stellt Makromonomere dar, die Copolymere mit  
 thermosensitiven Eigenschaften hervorbringen können.

Acryl- oder Methacryl-Fettalkoholethoxylatester, wie z.B.:

- (C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 8 EO-Einheiten (Genapol® C-080),  
 20 C<sub>11</sub>-Oxoalkoholpolyglykolethern mit 8 EO-Einheiten (Genapol® UD-080),  
 (C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 7 EO-Einheiten (Genapol® LA-070),  
 (C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 8 EO-Einheiten (Genapol® T-080),  
 (C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 25 EO-Einheiten (Genapol® T-250),  
 iso-(C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>)-Fettalkoholpolyglykolethern mit 25 EO-Einheiten oder  
 25 Polyglycol-B-1100-methacrylat, Polyglycol-OC-1100-methacrylat, ®MPEG-1000-  
 acrylat, ®MPEG-2000-methacrylat, ®MPEG-5000-methacrylat oder vinylisch  
 modifizierte Poly-(Diisopropylacrylamide), Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidinone  
 und/oder Polyvinylcaprolactame.
- 30 Bevorzugt beträgt das Molekulargewicht der Makromonomeren F) 200 g/mol bis  
 10<sup>6</sup> g/mol, besonders bevorzugt 200 bis 10<sup>5</sup> g/mol und insbesondere bevorzugt  
 200 bis 10000 g/mol.

Bezogen auf die Gesamtmasse der Copolymere können geeignete Makromonomere bis zu 99,8 Gew.-% eingesetzt werden. Bevorzugt finden die Bereiche 0,5 bis 30 Gew.-% und 70 bis 99,5 Gew.-% Anwendung. Besonders bevorzugt sind Anteile von 1 bis 20 Gew.-% und 65 bis 95 Gew.-%.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Copolymerisation in Gegenwart mindestens eines polymeren Additivs G) durchgeführt, wobei das Additiv G) vor der eigentlichen Copolymerisation dem Polymerisationsmedium ganz- oder teilweise gelöst zugegeben wird. Die Verwendung von mehreren Additiven G) ist ebenfalls erfindungsgemäß. Vernetzte Additive G) können ebenfalls verwendet werden.

Die Additive G) bzw. deren Mischungen müssen lediglich ganz oder teilweise im gewählten Polymerisationsmedium löslich sein. Während des eigentlichen Polymerisationsschrittes hat das Additiv G) mehrere Funktionen. Einerseits verhindert es im eigentlichen Polymerisationsschritt die Bildung übervernetzter Polymeranteile im sich bildenden Copolymerisat und andererseits wird das Additiv G) gemäß dem allgemein bekannten Mechanismus der Pfropf-Copolymerisation statistisch von aktiven Radikalen angegriffen. Dies führt dazu, dass je nach Additiv G) mehr oder weniger große Anteile davon in die Copolymere eingebaut werden. Zudem besitzen geeignete Additive G) die Eigenschaft, die Lösungsparameter der sich bildenden Copolymere während der radikalischen Polymerisationsreaktion derart zu verändern, dass die mittleren Molekulargewichte zu höheren Werten verschoben werden. Verglichen mit analogen Copolymeren, die ohne den Zusatz der Additive G) hergestellt wurden, zeigen solche, die unter Zusatz von Additiven G) hergestellt wurden, vorteilhafterweise eine signifikant höhere Viskosität in wässriger Lösung.

Bevorzugt als Additive G) sind in Wasser und/oder Alkoholen lösliche Homo- und Copolymere. Unter Copolymeren sind dabei auch solche mit mehr als zwei verschiedenen Monomertypen zu verstehen.

Besonders bevorzugt als Additive G) sind Homo- und Copolymere aus Vinylacetat, Vinylbutyral, Vinylalkohol, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon, Ethylenoxid, Propylenoxid, Acryloyldimethyltaurinsäure,

30



- N-Vinylcaprolacton, N-Vinylmethylacetamid, Acrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, N-Vinylmorpholid, Hydroxyethylmethacrylat, Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC) und/oder [2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (MAPTAC);
- 5 Polyalkylenglykole und/oder Alkylpolyglykole.
- Insbesondere bevorzugt als Additive G) sind Polyvinylpyrrolidone (z.B. Luviskol K15<sup>®</sup>, K20<sup>®</sup> und K30<sup>®</sup> von BASF), Poly(N-Vinylformamide), Poly(N-Vinylcaprolactame) und Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylformamid und/oder Acrylsäure, die auch teilweise oder vollständig verseift sein können.
- 10 Das Molekulargewicht der Additive G) beträgt bevorzugt  $10^2$  bis  $10^7$  g/mol, besonders bevorzugt  $0,5 \cdot 10^4$  bis  $10^6$  g/mol.
- Die Einsatzmenge des polymeren Additivs G) beträgt, bezogen auf die Gesamtmasse der bei der Copolymerisation zu polymerisierenden Monomere, bevorzugt 0,1 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% und
- 15 insbesondere bevorzugt 1,5 bis 10 Gew.-%.
- Bei der Herstellung der Copolymere können alle organischen oder anorganischen Lösungsmittel, die sich bezüglich radikalischer Polymerisationsreaktionen weitestgehend inert verhalten und vorteilhafterweise die Bildung mittlerer oder
- 20 hoher Molekulargewichte zulassen, als Polymerisationsmedium verwendet werden. Bevorzugt Verwendung finden Wasser; niedere Alkohole; bevorzugt Methanol, Ethanol, Propanole, iso-, sec.- und t-Butanol, insbesondere bevorzugt t-Butanol; Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen und Mischungen der vorgenannten Verbindungen.
- 25 Die Polymerisationsreaktion erfolgt bevorzugt im Temperaturbereich zwischen 0 und 150°C, besonders bevorzugt zwischen 10 und 100°C, sowohl bei Normaldruck als auch unter erhöhtem oder erniedrigtem Druck. Gegebenenfalls kann die Polymerisation auch unter einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, ausgeführt werden.
- 30 Zur Auslösung der Polymerisation können energiereiche elektromagnetische Strahlen, mechanische Energie oder die üblichen chemischen Polymerisationsinitiatoren, wie organische Peroxide, z.B. Benzoylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid,

Methylethylketonperoxid, Cumolhydroperoxid, Dilauroylperoxid oder Azoinitiatoren, wie z.B. Azodiisobutyronitril (AIBN), verwendet werden.

Ebenfalls geeignet sind anorganische Peroxyverbindungen, wie z.B.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  oder  $\text{H}_2\text{O}_2$ , gegebenenfalls in Kombination mit Reduktionsmitteln (z.B.

- 5 Natriumhydrogensulfit, Ascorbinsäure, Eisen(II)-sulfat etc.) oder Redoxsystemen, welche als reduzierende Komponente eine aliphatische oder aromatische Sulfonsäure (z.B. Benzolsulfonsäure, Toluolsulfonsäure etc.) enthalten.

Die Polymerisationsreaktion kann z.B. als Fällungspolymerisation,

Emulsionspolymerisation, Substanzpolymerisation, Lösungspolymerisation oder

- 10 Gelpolymerisation geführt werden. Besonders vorteilhaft für das Eigenschaftsprofil der Copolymere ist die Fällungspolymerisation, bevorzugt in tert.-Butanol.

Wesentlich für die Erfindung ist, dass die Copolymere (Komponente I)) in

Kombination mit den sogenannten synergistischen Additiven (Komponente II)) ein

- 15 unerwartet ausgeprägtes thermoassoziierendes Verhalten zeigen.

Bei den synergistischen Additiven kann es sich um anionische, kationische, nichtionische und/oder betainische Tenside handeln.

Erst die Kombination von Copolymeren und synergistischen Additiven führt

oberhalb bestimmter Schwellentemperaturen zur unerwartet starken Ausbildung

- 20 von thermoreversiblen, assoziativen Überstrukturen und damit zu einer starken Viskositätssteigerung.

Überraschenderweise ist der Fachmann in der Auswahl der synergistischen

Additive weitgehend frei, jedoch kann vorteilhafterweise über die Wahl der

Copolymer/Additiv-Kombinationen die Schwellentemperatur und die Stärke des

- 25 thermoassoziierenden Effektes gesteuert werden.

Bevorzugte synergistische Additive sind Polyalkylenglykole (bevorzugt PEGs und

MPEGs, PO/EO-Copolymere), Alkylpolyglykole (bevorzugt <sup>®</sup>Genapol-Typen,

Clariant GmbH), Alkylsulfonate, bevorzugt Laurylsulfonat, Ethersulfate, bevorzugt

- 30 Alkylethersulfate, besonders bevorzugt Laurylethersulfat, Alkylquats, bevorzugt

Behenylquats (bevorzugt <sup>®</sup>KDMP, Clariant GmbH), Cocoamidopropylbetain

(bevorzugt <sup>®</sup>Genagen CAB, Clariant), Alkyldimethylbetain (bevorzugt <sup>®</sup>Genagen

LAB, Clariant GmbH) und Mischungen von Ethersulfaten und Betainen.

Selbstverständlich sind auch Kombinationen von zwei oder mehreren Vertretern der oben genannten Substanzklassen erfindungsgemäß.

- 5 Besonders bevorzugt synergistische Additive sind Polyalkylenglykole, besonders bevorzugt PEGs und MPEGs, und Alkylpolyglykole, besonders bevorzugt die ®Genapoltypen.

Bevorzugte PEGs und MPEGs sind solche mit Molekulargewichten oberhalb von 300 g/mol und wasserlösliche Alkylpolyglykole mit (C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkylketten.

- 10 In den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beträgt das Gewichtsverhältnis zwischen Copolymeren und synergistischen Additiven bevorzugt 1:1000 bis 1000:1, besonders bevorzugt 1:100 bis 100:1, insbesondere bevorzugt 1:10 bis 10:1, ganz besonders bevorzugt 1: 5 bis 5:1.

- 15 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten bevorzugt 0.01 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 0.1 bis 25 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% an Copolymeren der Komponente I) und 0,01 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 25 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, ganz besonders  
20 bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, an synergistischen Additiven der Komponente II).

- Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich der thermoassoziiierende Effekt der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sehr gut über den Salzgehalt der Zusammensetzungen steuern lässt. Bevorzugt enthalten die Zusammensetzungen  
25 0,1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 1 bis 5 Gew.-% an Salz. Bevorzugt als Salz ist Kochsalz.

- Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen besitzen über die große Strukturvielfalt der Copolymere und die vielfältigen Kombinationsmöglichkeiten mit  
30 den synergistischen Additiven sehr breite Einsatzmöglichkeiten, die auf nahezu jede Fragestellung, bei der Grenzflächen- bzw. Oberflächeneffekte eine Rolle spielen, zugeschnitten werden können.

Bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen handelt es sich bevorzugt um Ölfeldchemikalien, kosmetische Mittel, dermatologische Mittel, pharmazeutische Mittel, Wasch- und Reinigungsmittel und Pflanzenschutzmittel.

- 5 Weiterhin Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Verdicker.

Weiterhin Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verdickung von Mitteln, dadurch gekennzeichnet, dass die Mittel mit mindestens einer der  
10 erfindungsgemäßen Zusammensetzungen versetzt werden.

Weiterhin Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verdickung von Mitteln, enthaltend mindestens eines der Copolymere, dadurch gekennzeichnet, dass die Mittel mit mindestens einem der synergistischen Additive versetzt werden.  
15

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verdickung von Mitteln, enthaltend mindestens eines der synergistischen Additive, dadurch gekennzeichnet, dass die Mittel mit mindestens einem der Copolymere versetzt werden.  
20

Bei der erfindungsgemäßen Verwendung und den erfindungsgemäßen Verfahren zur Verdickung von Mitteln können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bzw. die Einzelkomponenten I) und II) auch in konzentrierter Form, gegebenenfalls auch als Reinstoffmischung bzw. Reinstoffe, eingesetzt werden. Dabei werden die  
25 Einsatzmengen bevorzugt so bemessen, dass die Endkonzentrationen der Komponenten I) und II) in den resultierenden Mitteln den oben angegebenen bevorzugten Werten entsprechen.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung, ohne sie  
30 jedoch darauf einzuschränken.

## Beispiele 1 bis 9:

- Die Beispiele 1 bis 9 beziehen sich auf die Copolymere. In Kombination mit synergistischen Additiven bilden die Copolymere thermosensitive Strukturen aus, die oberhalb bestimmter Schwellentemperaturen die Bildung von Assoziativstrukturen ermöglichen.

## Beispiel 1

Reaktanden	Menge (g)
NH <sub>3</sub> -neutralisiertes AMPS	80
Genapol-LA-070-methacrylat	10
TMPTA	1,8
t-Butanol	500
Dilauroylperoxid (Initiator)	1

10

- Das Polymer wurde nach dem Fällungsverfahren in tert. Butanol hergestellt. Dabei wurden die Monomere in t-Butanol vorgelegt, die Reaktionsmischung inertisiert und anschließend die Reaktion nach Anheizen durch Zugabe von DLP initiiert. Das Polymer wurde durch Absaugen des Lösungsmittels und durch anschließende Vakuumtrocknung isoliert.

15

## Beispiel 2

Reaktanden	Menge (g)
NH <sub>3</sub> -neutralisiertes AMPS	80
Genapol-LA-070-methacrylat	10
t-Butanol	500
Dilauroylperoxid (Initiator)	1

- Das Polymer wurde nach dem Fällungsverfahren in tert. Butanol hergestellt. Dabei wurden die Monomere in t-Butanol vorgelegt, die Reaktionsmischung inertisiert und anschließend die Reaktion nach Anheizen durch Zugabe von DLP initiiert. Das

20

Polymer wurde durch Absaugen des Lösungsmittels und durch anschließende Vakuumtrocknung isoliert.

### Beispiel 3

5

Reaktanden	Menge (g)
NH <sub>3</sub> -neutralisiertes AMPS	70
N-Vinylpyrrolidon	5
®Genapol-T-250-methacrylat	15
[2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid	10
Wasser	500
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (Initiator)	1
Poly-N-Vinylpyrrolidon (®K-30, BASF)	10

Das Polymer wurde nach dem Gelpolymerisationsverfahren in Wasser hergestellt. Dabei wurden die Monomere in Wasser gelöst, die Reaktionsmischung inertisiert und anschließend die Reaktion nach Anheizen durch Zugabe von

- 10 Natriumperoxodisulfat initiiert. Das Polymergel wurde anschließend zerkleinert und das Polymer durch Vakuumtrocknung isoliert.

### Beispiel 4

Reaktanden	Menge (g)
AMPS	60
®Genapol-LA-250-methacrylat	10
®Genapol-T-250-acrylat	10
[2-Methacryl-amido)ethyl]-trimethylammonium-chlorid	20
Cyclohexan	200
Wasser	300
Span 80	1
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (Initiator)	1

15

- Das Polymer wurde nach dem Emulsionsverfahren in Wasser hergestellt. Dabei wurden die Monomere in einer Wasser/Cyclohexan unter Verwendung von <sup>®</sup>Span 80 emulgiert, die Reaktionsmischung mittels N<sub>2</sub> inertisiert und anschließend die Reaktion nach Anheizen durch Zugabe von Natriumperoxodisulfat gestartet. Die Polymeremulsion wurde anschließend eingedampft (Cyclohexan fungiert als Schlepper für Wasser) und dadurch das Polymer isoliert.

#### Beispiel 5

Reaktanden	Menge (g)
NH <sub>3</sub> -neutralisiertes AMPS	60
<sup>®</sup> MPEG-2000-methacrylat	20
Methacryloxydimethicon ( <sup>®</sup> GP-478, Genesee Pol. Corp.)	10
Perfluoroctylpoly-ethylenglykolphmethacrylat	5
t-Butanol	500
AIBN (Initiator)	1

10

- Das Polymer wurde nach dem Fällungsverfahren in tert. Butanol hergestellt. Dabei wurden die Monomere in t-Butanol vorgelegt, die Reaktionsmischung inertisiert und anschließend die Reaktion nach Anheizen durch Zugabe von AIBN initiiert. Das Polymer wurde durch Absaugen des Lösungsmittels und durch anschließende Vakuumtrocknung isoliert.

15

#### Beispiel 6

Reaktanden	Menge (g)
Na-neutralisiertes AMPS	80
N-Vinylformamid	5
<sup>®</sup> Genapol-O-150-methacrylat	5
Wasser	300
MBA	1,8
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Eisen (Initiator)	1

- Das Polymer wurde nach dem Lösungsverfahren in Wasser hergestellt. Dabei wurden die Monomere in Wasser gelöst, die Reaktionsmischung inertisiert und anschließend die Reaktion nach Anheizen durch ein geeignetes Redoxpaar initiiert. Die Polymerlösung wurde anschließend eingedampft und das Polymer
- 5 anschließend mittels Vakuumtrocknung isoliert.

#### Beispiel 7

Reaktanden	Menge (g)
NH <sub>3</sub> -neutralisiertes AMPS	70
®Genapol-T-250-acrylat	10
Monofunktionalisiertes (methacrylisch) ethoxyliertes Siloxan (®Silvet Y-12867, WITCO)	2,5
Polyethylenglykoldimethacrylat (M <sub>n</sub> =5000g/mol)	10
t-Butanol	500
AIBN	2

- 10 Das Polymer wurde nach dem Fällungsverfahren in tert. Butanol hergestellt. Dabei wurden die Monomere in t-Butanol vorgelegt, die Reaktionsmischung inertisiert und anschließend die Reaktion nach Anheizen durch Zugabe von AIBN initiiert. Das Polymer wurde durch Absaugen des Lösungsmittels und durch anschließende Vakuumtrocknung isoliert.

15

#### Beispiel 8

Reaktanden	Menge (g)
NH <sub>3</sub> -neutralisiertes AMPS	10
Acrylamid	20
Polyglycol-B-1100-methacrylat	7,5
N-2-Vinylpyrrolidon	30
t-Butanol	500
Dilaurolyperoxid	2



- Das Polymer wurde nach dem Fällungsverfahren in tert. Butanol hergestellt. Dabei wurden die Monomere in t-Butanol vorgelegt, die Reaktionsmischung inertisiert und anschließend die Reaktion nach Anheizen durch Zugabe von DLP initiiert. Das Polymer wurde durch Abdampfen des Lösungsmittels und durch anschließende
- 5 Vakuumtrocknung isoliert.

#### Beispiel 9

Reaktanden	Menge (g)
NH <sub>3</sub> -neutralisiertes AMPS	60
Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC)	10
[2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethyl-ammoniumchlorid	10
®Genapol-LA-250-crotonat	10
Isopropanol	300
Wasser	200
ABAH	2
Poly[acrylsäure-co-N-vinylformamid]	7

- 10 Das Polymer wurde nach dem Lösungsverfahren in einem Isopropanol/Wasser-Gemisch hergestellt. Dabei wurden die Monomere in Isopropanol/Wasser vorgelegt, die Reaktionsmischung inertisiert und anschließend die Reaktion nach Anheizen durch Zugabe von ABAH initiiert. Das Polymer wurde durch Abdampfen des Lösungsmittelgemisches und durch anschließende Vakuumtrocknung isoliert.

15

Beispiele 10 bis 18:

- Die Beispiele 10 bis 18 zeigen die Auswirkung von synergistischen Additiven auf das Viskositätsverhalten ausgewählter Copolymere. Dadurch wird gezeigt, dass sich die Schwellentemperatur und die Stärke des thermoassoziierenden Effektes in
- 20 weiten Grenzen steuern lassen. Die Beispiele 10 und 15 sind Vergleichsbeispiele. Die Viskositäten wurden bis 100 °C mit einem Brookfield Viskosimeter und bis 200°C mit einem Fann 50 Viskosimeter bestimmt. Zur Vereinfachung werden hier nur die Temperaturen angegeben, bei denen ein signifikanter Viskositätsanstieg

beobachtet worden ist (Spalte  $T_{\text{visk}}$ ) und die maximale beobachtete Viskosität (Spalte Maximale Viskosität)

Tabelle 1: Beispiele 10 bis 18

5

Bsp.	Copolymer	Menge an Copolymer [Gew. %]	Synerg. Additiv	Menge an Synerg. Additiv [Gew. %]	Meersalz [Gew. %]	$T_{\text{visk}}$ [°C]	Maximale Viskosität [mPas]
10	Beispiel 2	2	®Genapol LA 070	0	3,3	Nicht messbar	15
11	Beispiel 2	2	®Genapol LA 070	1	3,3	91	260
12	Beispiel 2	2	®Genapol LA 070	2	3,3	82	1200
13	Beispiel 2	2	®Genapol LA 070	4	3,3	65	> 1500
14	Beispiel 2	2	®Genapol LA 200	2	3,3	93	950
15	Beispiel 8	2	Polyglycol-B-1100	0	3,3	Nicht messbar	20
16	Beispiel 8	2	®Genapol LA 070	2	3,3	98	530
17	Beispiel 8	2	Polyglycol-B-1100	2	3,3	118	610
18	Beispiel 8	2	Polyglycol-B-1100	2	0	153	420

Bei den ®Genapol-Typen handelt es sich um Alkylpolyglykole der Fa. Clariant GmbH.

- 10 Die Vergleichsbeispiele 10 und 15 zeigen, dass ohne Zugabe eines synergistisches Additiv kein messbarer thermoassoziierender Effekt beobachtet wird.

Die Beispiele 10 bis 13 dokumentieren den Einfluss der Einsatzmenge des synergistischen Additivs auf die Schwellentemperatur der Thermoassoziation und auf deren maximale Viskosität.

15

Beispiel 14 zeigt, dass unterschiedliche Additive bei gegebenem Copolymer ebenso die Schwellentemperatur, wie auch die Viskosität verändern.

Die Art und Funktionalität des erfindungsgemäßen Polymers hat, wie der Vergleich der Beispiele 12 und 16 zeigt, ebenfalls einen deutlichen Einfluss auf die Viskosität. Beispiel 18 illustriert, wie die thermoassoziativen Eigenschaften über den Salzgehalt der Zusammensetzungen gesteuert werden können.

## Patentansprüche:

- 1) Zusammensetzungen, enthaltend
- l) mindestens ein wasserlösliches oder wasserquellbares Copolymer,
- 5 erhältlich durch radikalische Copolymerisation von
- A) Acryloyldimethyltaurinsäure und/oder Acryloyldimethyltauraten,
- B) gegebenenfalls einem oder mehreren, olefinisch ungesättigten, nicht kationischen, gegebenenfalls vernetzenden, gegebenenfalls thermosensitiven, Comonomeren, die wenigstens ein Sauerstoff-,
- 10 Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom aufweisen und ein Molekulargewicht kleiner 500 g/mol besitzen,
- C) gegebenenfalls einem oder mehreren olefinisch ungesättigten, kationischen Comonomeren, die wenigstens ein Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom aufweisen und ein
- 15 Molekulargewicht kleiner 500 g/mol besitzen,
- D) gegebenenfalls einer oder mehreren mindestens monofunktionellen, zur radikalischen Polymerisation befähigten, siliziumhaltigen Komponente(n),
- E) gegebenenfalls einer oder mehreren mindestens monofunktionellen,
- 20 zur radikalischen Polymerisation befähigten, fluorhaltigen Komponente(n),
- F) gegebenenfalls einem oder mehreren, gegebenenfalls thermosensitiven, Makromonomeren mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht größer oder gleich 200 g/mol,
- 25 G) wobei die Copolymerisation gegebenenfalls in Gegenwart mindestens eines polymeren Additivs mit zahlenmittleren Molekulargewichten von 200 g/mol bis  $10^9$  g/mol erfolgt,
- H) mit der Maßgabe, dass die Komponente A) mit mindestens einer Komponente ausgewählt aus den Gruppen B) bis G), copolymerisiert
- 30 wird, wobei mindestens eine der aus den Gruppen B) bis G) ausgewählten Strukturelemente thermosensitive Eigenschaften besitzt;
- und

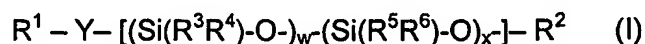
II) mindestens ein synergistisches Additiv, ausgewählt aus anionischen, kationischen, nichtionischen und betainischen Tensiden.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Comonomeren B) um ungesättigte Carbonsäuren, Salze ungesättigter Carbonsäuren, Anhydride ungesättigter Carbonsäuren, Ester ungesättigter Carbonsäuren mit aliphatischen, olefinischen, cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen Alkoholen mit 1 bis 22 C-Atomen, offenkettige N-Vinylamide, cyclische N-Vinylamide mit einer Ringgröße von 3 bis 9, Amide der Acrylsäure, Amide der Methacrylsäure, Amide substituierter Acrylsäuren, Amide substituierter Methacrylsäuren, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Tetrafluorethylen, Vinylphosphonsäure oder deren Ester oder Salze, Vinylsulfonsäure oder deren Ester oder Salze, Allylphosphonsäure oder deren Ester oder Salze und/oder Methallylsulfonsäure oder deren Ester oder Salze handelt.

3. Zusammensetzungen nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Comonomeren C) um Diallyldimethylammoniumchlorid, [2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid, [2-(Acryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid, [2-Methacrylamidoethyl]trimethylammoniumchlorid, [2-(Acrylamido)ethyl]trimethylammoniumchlorid, N-Methyl-2-vinylpyridiniumchlorid und/oder N-Methyl-4-vinylpyridiniumchlorid handelt.

4. Zusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den siliziumhaltigen Komponenten D) um Verbindungen der Formel (I)

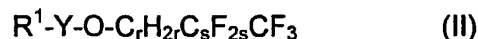
30



handelt, wobei

- R<sup>1</sup> eine polymerisationsfähige Funktion aus der Gruppe der vinylisch ungesättigten Verbindungen, bevorzugt einen Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, Methylvinyl-, Acryl-, Methacryl-, Crotonyl-, Senecionyl-, Itaconyl-, Maleinyl-, Fumaryl- oder ein Styrylrest, darstellt;
- 5 Y eine chemische Brücke, bevorzugt -O-, -C(O)-, -C(O)-O-, -S-, -O-CH<sub>2</sub>-CH(O-)-CH<sub>2</sub>OH, -O-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-O-, -O-SO<sub>2</sub>-O-, -O-S(O)-O-, -PH-, -P(CH<sub>3</sub>)-, -PO<sub>3</sub>-, -NH-, -N(CH<sub>3</sub>)-, -O-(C-C<sub>50</sub>)Alkyl-O-, O-Phenyl-O-, -O-Benzyl-O-, -O-(C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>)Cycloalkyl-O-, -O-(C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>)Alkenyl-O-, -O-(CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-, -O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>- oder
- 10 -O-([CH-CH<sub>2</sub>-O]<sub>n</sub>-[CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O]<sub>m</sub>)<sub>o</sub>-, darstellt, wobei n, m und o unabhängig voneinander Zahlen von 0 bis 200 bedeuten;
- R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander -CH<sub>3</sub>, -O-CH<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> oder -O-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> bedeuten;
- w und x Zahlen von 0 bis 500 bedeuten, wobei entweder w oder x größer Null sein
- 15 muss; und
- R<sup>2</sup> einen gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen Rest mit jeweils 1 bis 50 C-Atomen oder eine Gruppe der Formeln -OH, -NH<sub>2</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -R<sup>7</sup> oder eine Gruppe -Y-R<sup>1</sup> darstellt, wobei R<sup>7</sup> für eine Si-haltige Gruppe, bevorzugt -O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,
- 20 -O-Si(Ph)<sub>3</sub>, -O-Si(O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> oder -O-Si(O-Si(Ph)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ph, steht.
5. Zusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den fluorhaltigen Komponenten E) um Verbindungen der Formel (II)

25



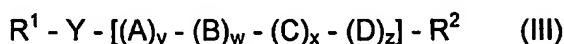
handelt, wobei

- R<sup>1</sup> eine polymerisationsfähige Funktion aus der Gruppe der vinylisch ungesättigten Verbindungen, bevorzugt einen Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, Methylvinyl-, Acryl-, Methacryl-, Crotonyl-, Senecionyl-, Itaconyl-, Maleinyl-, Fumaryl- oder Styrylrest, darstellt;
- 30 Y eine chemische Brücke, bevorzugt -O-, -C(O)-, -C(O)-O-, -S-, -O-CH<sub>2</sub>-CH(O-)-CH<sub>2</sub>OH, -O-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-O-, -O-SO<sub>2</sub>-O-,

-O-S(O)-O-, -PH-, -P(CH<sub>3</sub>)-, -PO<sub>3</sub>-, -NH-, -N(CH<sub>3</sub>)-, -O-(C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>)Alkyl-O-,  
 -O-Phenyl-O-, -O-Benzyl-O-, -O-(C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>)Cycloalkyl-O-,  
 -O-(C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>)Alkenyl-O-, -O-(CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-, -O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>- und  
 -O-([CH-CH<sub>2</sub>-O]<sub>n</sub>-[CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O]<sub>m</sub>)<sub>o</sub>-, wobei n, m und o unabhängig

- 5       voneinander Zahlen von 0 bis 200 bedeuten, darstellt; und  
 r und s stöchiometrische Koeffizienten darstellen, die unabhängig voneinander  
 Zahlen von 0 bis 200 bedeuten.

6.       Zusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5,  
 10       dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Makromonomeren F) um  
 Verbindungen der Formel (III) handelt,



- 15       wobei R<sup>1</sup> eine polymerisationsfähige Funktion aus der Gruppe der vinyllisch  
 ungesättigten Verbindungen, bevorzugt einen Vinyl-, Allyl-, Methallyl-, Methylvinyl-,  
 Acryl-, Methacryl-, Crotonyl-, Senecionyl-, Itaconyl-, Maleinyl-, Fumaryl- oder  
 Styrylrest, darstellt;

- Y eine verbrückende Gruppe, bevorzugt -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)-O-,  
 20       -O-CH<sub>2</sub>-CH(O-)-CH<sub>2</sub>OH, -O-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>O-, -O-SO<sub>2</sub>-O-, -O-SO<sub>2</sub>-O-,  
 -O-SO-O-, -PH-, -P(CH<sub>3</sub>)-, -PO<sub>3</sub>-, -NH- und -N(CH<sub>3</sub>)- darstellt;

- A, B, C und D unabhängig voneinander diskrete chemische Wiederholungs-  
 einheiten, bevorzugt hervorgegangen aus Acrylamid, Methacrylamid, Ethylenoxid,  
 Propylenoxid, AMPS, Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Acrylnitril,  
 25       Maleinsäure, Vinylacetat, Styrol, 1,3-Butadien, Isopren, Isobuten, Diethylacrylamid  
 und Diisopropylacrylamid, insbesondere bevorzugt Ethylenoxid, Propylenoxid  
 darstellen;

- v, w, x und z unabhängig voneinander 0 bis 500, bevorzugt 1 bis 30, betragen,  
 wobei die Summe aus v, w, x und z im Mittel  $\geq 1$  ist; und  
 30       R<sup>2</sup> einen linearen oder verzweigten aliphatischen, olefinischen, cycloaliphatischen,  
 arylaliphatischen oder aromatischen (C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>)-Kohlenwasserstoffrest, OH-, -NH<sub>2</sub>  
 oder -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> darstellt oder gleich [-Y-R<sup>1</sup>] ist.

7. Zusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den polymeren Additiven G) um Homo- oder Copolymere aus N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon, Ethylenoxid, Propylenoxid, Acryloyldimethyltaurinsäure, N-Vinylcaprolacton, N-Vinylmethylacetamid, Acrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, N-Vinylmorpholid, Hydroxymethylmethacrylat, Diallyldimethylammoniumchlorid (DADMAC) und/oder [2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (MAPTAC); Polyalkylenglykole und/oder Alkylpolyglykole handelt.
8. Zusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymerisation in Gegenwart mindestens eines polymeren Additivs G) erfolgt.
9. Zusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere vernetzt sind.
10. Zusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymere durch Fällungspolymerisation in tert.-Butanol hergestellt werden.
11. Zusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den synergistischen Additiven um Polyalkylenglykole, Alkylpolyglykole, Ethersulfate, bevorzugt Alkylethersulfate, besonders bevorzugt Laurylethersulfat, Alkylquats, bevorzugt Behenylquats, Cocoamidipropylbetain, und/oder Ethersulfat/Betain-Mischungen handelt.
12. Zusammensetzungen nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den synergistischen Additiven um PEGs und MPEGs mit Molekulargewichten oberhalb von 300 g/mol und/oder wasserlösliche Alkylpolyglykole mit (C<sub>4</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkylketten handelt.
13. Zusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von Copolymeren zu



synergistischen Additiven 1:1000 bis 1000:1, bevorzugt 1:100 bis 100:1, insbesondere bevorzugt 1:10 bis 10:1, beträgt.

14. Zusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13,  
5 dadurch gekennzeichnet, dass es sich dabei um Ölfeldchemikalien, kosmetische Mittel, dermatologische Mittel, pharmazeutische Mittel, Waschmittel, Reinigungsmittel und Pflanzenschutzformulierungen handelt.
15. Verwendung von Zusammensetzungen gemäß mindestens einem der  
10 Ansprüche 1 bis 13 als Verdicker.
16. Verfahren zur Verdickung von Mitteln, dadurch gekennzeichnet, dass die Mittel mit mindestens einer Zusammensetzungen gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13 versetzt werden.  
15
17. Verfahren zur Verdickung von Mitteln, dadurch gekennzeichnet, dass ein Mittel, enthaltend eine Komponente I) gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, mit mindestens einer Komponente II) gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12 versetzt wird.  
20
18. Verfahren zur Verdickung von Mitteln, dadurch gekennzeichnet, dass ein Mittel, enthaltend eine Komponente II) gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, mit mindestens einer Komponente I) gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12 versetzt wird.